

10/537838
Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2005
PCT/JP03/15577

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

載されて
REC'D 19 FEB 2004
on as filed
WIPO PCT

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 3 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 7 3 1 2]

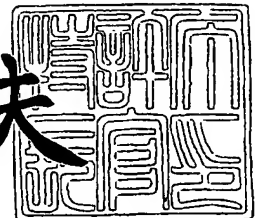
出 願 人 鐘 淵 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 3 5 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-5058

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/34

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市仰木の里 4-7-15

 【氏名】 伊藤 卓

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市下坂本 1-8-1

 【氏名】 西中 賢

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-32
 -B 506

 【氏名】 村上睦明

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびプリント配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面から回路形成された配線板の電極に至る穴あけ加工工程と、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 3】 高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面から回路形成された配線板の電極に至る穴あけ加工工程と、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきする工程と、感光性めっきレジストによるレジストパターンを形成する工程と、電気めっきによる回路パターンを形成する工程と、レジストパターンを剥離する工程と、レジストパターン剥離により露出した物理的蒸着法によるめっき層をエッチングにより除去する工程、を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 4】 前記物理的蒸着法によるパネルめっき層がニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載のプリント配線板の製

造方法。

【請求項5】前記ニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層の厚さが250nm以上3000nm以下である請求項4記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項6】前記物理的蒸着法によるパネルめっき層が、少なくとも熱可塑性ポリイミド層と接触する第一金属層と、第一金属層上に形成された第二金属層を含むことを特徴とする請求項1乃至3記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項7】前記第一金属層がニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層であることを特徴とする請求項6記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項8】前記第二金属層が銅またはその合金からなる金属層であることを特徴とする請求項6乃至7記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項9】前記第一金属層の厚さが1nm以上、50nm以下である請求項6乃至8記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項10】前記第二金属層の厚さが50nm以上、2500nm以下である、請求項6乃至9記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項11】前記積層体と前記回路形成された配線板とを、積層体の接着層と回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程が、10kPa以下の減圧下で行われることを特徴とする請求項1乃至10記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項12】前記穴あけ加工工程がレーザードリリング装置により行われることを特徴とする請求項2乃至11記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項13】前記物理的蒸着法がスパッタリング法であることを特徴とする請求項1乃至12記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項14】前記電気めっきが電解銅めっきであることを特徴とする請求項3乃至13記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項15】電気めっきにより形成された回路パターンの配線ピッチが50μm以下であることを特徴とする請求項3乃至14記載のプリント配線板の製造方法。

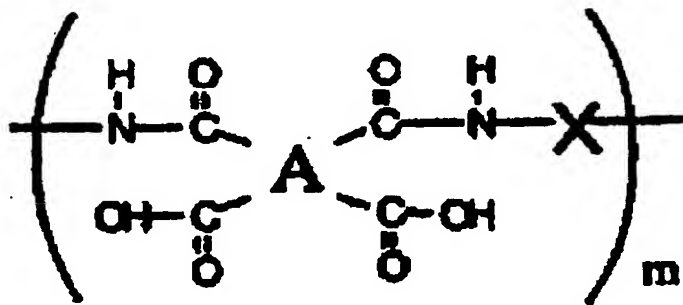
【請求項 16】 高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体であって、該積層体は、前記接着層と、回路形成した内層配線板の回路面を対向させ積層した後、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきして用いるための積層体であることを特徴とするプリント配線板用積層体。

【請求項 17】 前記熱可塑性ポリイミド層表面の表面粗さが 10 点平均高さ (R_z) で $3\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 16 記載の積層体。

【請求項 18】 高分子フィルムが非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 16 乃至 17 記載の積層体。

【請求項 19】 熱可塑性ポリイミド層が下記一般式 (1)

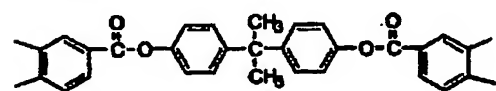
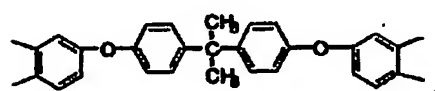
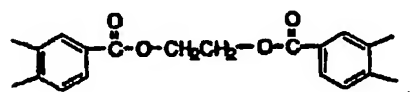
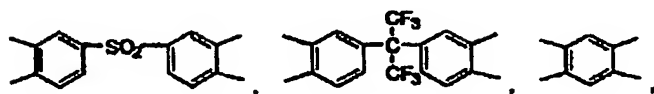
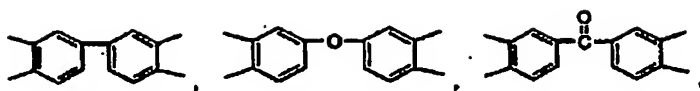
【化 1】



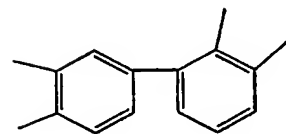
(式中、A は 4 価の有機基、X は 2 価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドである請求項 16 乃至 18 記載の積層体。

ただし、一般式 (1) 中の A は下記一般式群 (1)

【化2】



群(1)



から選択されたものであり、一般式(1)中のXは下記一般式群(2)

出証特 2004-3007359

関係しており、特に回路基板製造に最適な熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルム層／接着層からなる積層体、およびそれらを用いたプリント配線板の製造方法に関係する。さらに詳しくは平滑な絶縁表面に形成された導体層との密着性が高く、微細配線形成が可能であり、さらに環境安定性に優れたビルドアップ配線板、MCM (Multi Chip Module) 基板、等の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

表面に回路を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子等を実装するために広く用いられ、近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、その様なプリント配線板には、回路の高密度化や薄型化が強く望まれている。特にライン／スペースの間隔が $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下であるような微細回路形成方法の確立はプリント配線板分野の重要な課題である。

【0003】

通常プリント配線板においては、基板となる高分子フィルムと回路との間の接着はアンカー効果と呼ばれる表面の凹凸によって達成されている。そのため一般にフィルム表面を粗化する工程が設けられ、通常その表面にはRz値換算で $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度の凹凸がつけられる。この様な基板表面の凹凸は形成される回路のライン／スペースの値が $30/30\mu\text{m}$ 以上である場合には問題とならないが、 $30/30\mu\text{m}$ 以下、特に $25/25\mu\text{m}$ 以下の線幅の回路形成には重大な問題となる。その理由はこの様な高密度の細線である回路線が基盤表面の凹凸の影響を受けるためである。従って、ライン／スペースの値が $25/25\mu\text{m}$ 以下の回路の形成には、表面平滑性の高い高分子基板への回路形成技術が必要となり、その平面性はRz値換算で $2\mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である必要がある。当然この場合には、接着力として上記アンカー効果は期待出来なくなるので、別の接着方法の開発が必要となる。

【0004】

一方、回路基板にはより高密度の微細配線が求められると同時に、高温高湿などのより厳しい環境下での安定性が求められるようになってきており、特に高分

子フィルムと回路配線の接着性についても高温・高湿の環境に耐えることが要求されている。

【0005】

さらに、両面に回路を形成するようなプリント配線板の場合には、配線板の両面を導通させるビアホール形成が不可欠である。そのため、その様なプリント配線板は通常、レーザーによるビアホール形成工程、デスミヤ工程、触媒付与工程、無電解メッキ銅を施す工程、等を経て回路形成がおこなわれる。ここで、デスミア工程としては過マンガン酸塩、また無電解めっきとしてはホルムアルデヒド、EDTA等の環境負荷の大きい薬液を用いる方法が広く行われているが、近年の環境意識の高まりにより、これら薬液を用いないプロセスが必要とされている。

【0006】

これらを実現するプロセスとして、スパッタリング等の物理的蒸着法を用いるプリント配線板の製造方法が検討されている。この技術は回路上にポリイミド樹脂からなる絶縁層を形成、ビア形成した後、全面にスパッタリングを行ない、ポリイミド樹脂からなる絶縁層とビアを導電化する方法が開示されている。しかし、用いているスパッタリングされるポリイミド樹脂は非熱可塑性ポリイミドであり、十分な接着性が期待できない。

【0007】

さらに、回路形成はエッチングによるいわゆるサブトラクティブ法により行われる場合や、レジスト膜を形成する工程、無電解メッキ膜が露出している部分への電解銅メッキ工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅メッキ皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるセミアディティブ法により製造される場合もある。したがって、配線回路と高分子フィルム間の接着性はこれらのプロセスに耐えるものである必要がある事は言うまでもない。

【0008】

ポリイミドフィルムと回路配線との接着性改善についてはこれまでも種々の検討が試みられている。例えば、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより接着性を改善する技術、あるいは、Sn、Cu、Zn、Fe、

Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドなどが開示されている。また、ポリアミド酸固化フィルムに耐熱性表面処理剤を塗布した後イミド化したポリイミドフィルムをメタライズする方法が開示されている。さらに、ポリイミドフィルムの表面にチタン元素を存在させる手法が開示されている。また、本発明者らによって熱可塑性ポリイミド表面に乾式鍍金法により導体層を形成しそれを加圧および熱処理して融着せしめポリイミドと接着層との密着強度を強化する手法が開示されている。

【0009】

【特許文献1】

特許第1,948,445号(米国特許第4,742,099号)

【0010】

【特許文献2】

特開平6-73209号公報(米国特許第5,227,224号)

【0011】

【特許文献3】

米国特許第5,130,192号

【0012】

【特許文献4】

特開平11-71474

【0013】

【特許文献5】

特開2002-113812

【0014】

【特許文献6】

特開平08-230103

【0015】

【特許文献7】

特開2000-198907

【0016】

【特許文献 8】

特開平 05-251626

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を改善するために成されたもので、その目的とするところは、(1) 表面平滑性に優れた高分子フィルム上に強固に接着された微細な回路配線を形成出来る事、(2) 環境に配慮し、環境負荷の大きい湿式の無電解めっきを用いない事、(3) 常態および高温・高湿下での接着安定性に優れたプリント配線板を提供する事、にある。

【0018】

本発明者らは、上記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、これらの条件を満足する、熱可塑性ポリイミド樹脂層／高分子フィルム層／接着層からなる積層体を開発し、本発明に至った。本発明の積層体を用いる事により、高密度で耐環境安定性に優れたビルドアップ配線板、MCM基板、等を製造できる。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一は、高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法である。

【0020】

本発明の第二は、高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面から回路形成された配線板の電極に至る穴あけ加工工程と、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法

によりパネルめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法である。

【0021】

本発明の第三は、高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面から回路形成された配線板の電極に至る穴あけ加工工程と、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきする工程と、感光性めっきレジストによるレジストパターンを形成する工程と、電気めっきによる回路パターンを形成する工程と、レジストパターンを剥離する工程と、レジストパターン剥離により露出した物理的蒸着法によるめっき層をエッチングにより除去する工程、を含むプリント配線板の製造方法である。

【0022】

本発明の第四は、前記物理的蒸着法によるパネルめっき層がニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層であることを特徴とする第一の発明乃至第三の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0023】

本発明の第五は、前記ニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層の厚さが250nm以上3000nm以下である第四の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0024】

本発明の第六は、前記物理的蒸着法によるパネルめっき層が、少なくとも熱可塑性ポリイミド層と接触する第一金属層と、第一金属層上に形成された第二金属層を含むことを特徴とする第一の発明乃至第三の発明のプリント配線板の製造方法である。

本発明の第七は、前記第一金属層がニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層である

ことを特徴とする第六の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0025】

本発明の第八は、前記第二金属層が銅またはその合金からなる金属層であることを特徴とする第六の発明乃至第七の発明のプリント配線板の製造方法である。本発明の第九は、前記第一金属層の厚さが1 nm以上、50 nm以下である第六の発明乃至第八の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0026】

本発明の第十は、前記第二金属層の厚さが50 nm以上、2500 nm以下である、第六の発明乃至第九の発明のプリント配線板の製造方法である。本発明の第十一は、前記積層体と前記回路形成された配線板とを、積層体の接着層と回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程が、10 kPa以下の減圧下で行われることを特徴とする第一の発明乃至第十の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0027】

本発明の第十二は、前記穴あけ加工工程がレーザードリリング装置により行われることを特徴とする第二の発明乃至第十一の発明のプリント配線板の製造方法である。

本発明の第十三は、前記物理的蒸着法がスパッタリング法であることを特徴とする第一の発明乃至第十二の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0028】

本発明の第十四は、前記電気めっきが電解銅めっきであることを特徴とする第三の発明乃至第十三の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0029】

本発明の第十五は、電気めっきにより形成された回路パターンの配線ピッチが50 μ m以下であることを特徴とする第三の発明乃至第十四の発明のプリント配線板の製造方法である。

【0030】

本発明の第十六は、高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法によ

り被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体であって、該積層体は、前記接着層と、回路形成した内層配線板の回路面を対向させ積層した後、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきして用いるための積層体であることを特徴とするプリント配線板用積層体である。

【0031】

本発明の第十七は、前記熱可塑性ポリイミド層表面の表面粗さが10点平均高さ(Rz)で3μm以下であることを特徴とする第十六の発明の積層体である。

【0032】

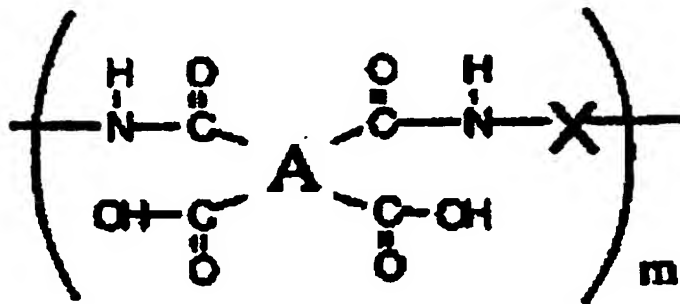
本発明の第十八は、高分子フィルムが非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする第十六の発明乃至第十七の発明の積層体である。

【0033】

本発明の第十九は、熱可塑性ポリイミド層が下記一般式(1)

【0034】

【化4】

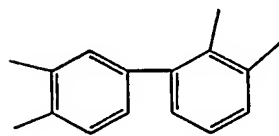
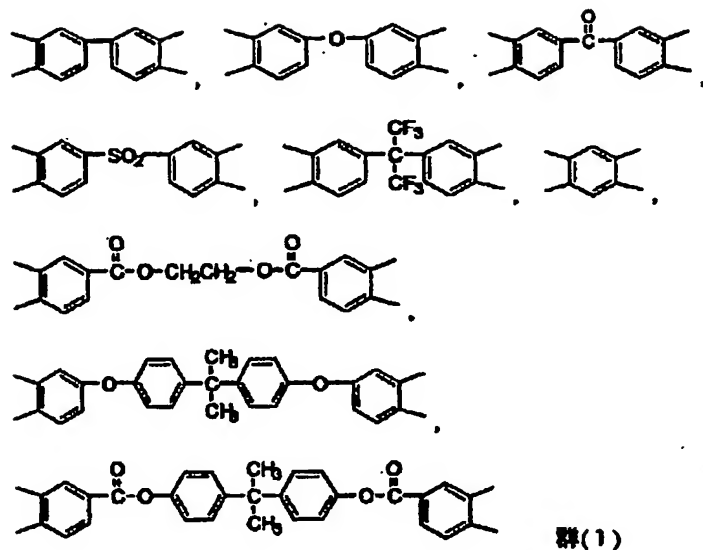


(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドである第十六の発明乃至第十八の発明の積層体である。

ただし、一般式(1)中のAは下記一般式群(1)

【0035】

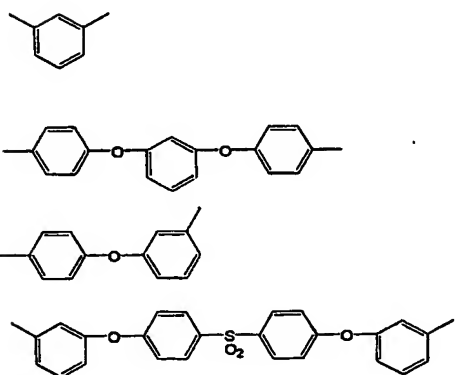
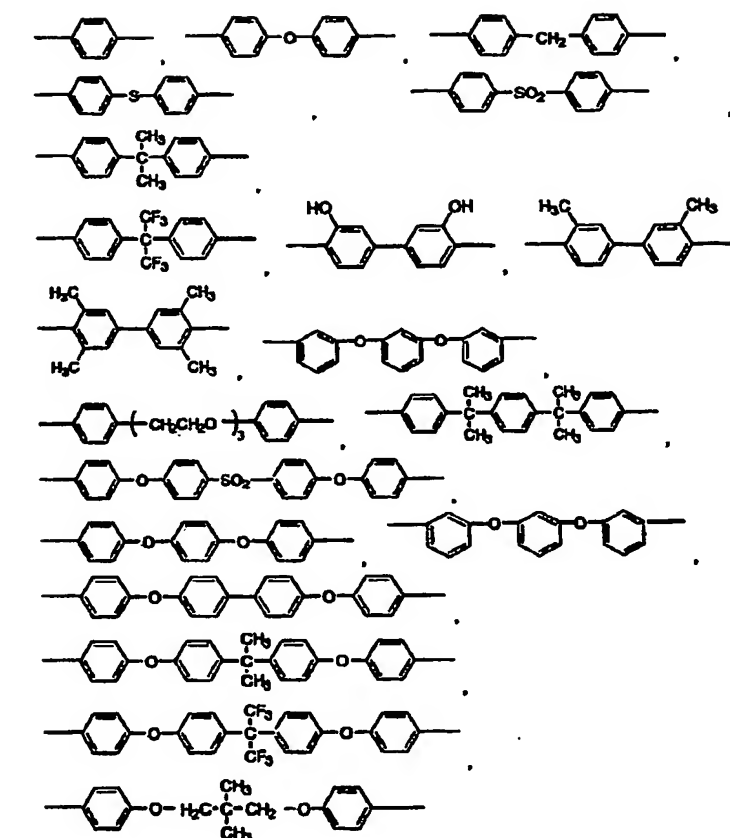
【化 5】



から選択されたものであり、一般式（１）中のXは下記一般式群（２）

【 0 0 3 6 】

【化6】



から選択されたものである。

【0037】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

まず、本発明に係る、熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルム層／接着層からなる積層体に用い得る高分子フィルムについて説明する。

高分子フィルムの種類としてはプリント配線板材料に求められる耐熱性、寸法安定性が高いこと等が求められる。具体的には、非熱可塑性ポリイミド、液晶ポリマーフィルム、エポキシ樹脂フィルム等を挙げることができる。この中でも、特に耐熱性、寸法安定性、電気絶縁性等に優れた特性を有する非熱可塑性ポリイミドが好ましい。

【0038】

本発明において使用される非熱可塑性ポリイミドフィルムは公知の方法で製造することができる。即ちポリアミド酸を支持体に流延、塗布し、化学的にあるいは熱的にイミド化することで得られる。好ましくは化学的にイミド化することがフィルムの靱性、破断強度、及び生産性の観点から好ましい。

【0039】

本発明に用いられる非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる。本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及びケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。無論、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ、熱キュア法及び／またはケミカルキュア法の選択等により変動し得る。

【0040】

本発明になる非熱可塑性ポリイミドに合成のための適当な酸無水物は、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2', 3

、3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物及びそれらの類似物を含む。

【0041】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成ために用いられるな酸二無水物において、ピロメリット酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)であり、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用いられる。

【0042】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成のために使用しうるジアミンとしては、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、

4, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、1, 5 -ジアミノナフタレン、4, 4' -ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4' -ジアミノジフェニルシラン、4, 4' -ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4' -ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、3, 4' -ジアミノベンズアニリド、3, 3' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェニキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミ

ノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4,4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、等及びそれらの類似物を含む。

【0043】

本発明の非熱可塑性ポリイミドフィルムに用いられるこれらジアミンにおいて、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンズアニリド及びp-フェニレンジアミン、またはこれらの混合物は特に好ましく用いる事ができる。

【0044】

本発明に好ましい酸二無水物とジアミン類の組み合わせは、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンの組み合わせ、あるいはピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンの組み合わせ、p-フェニレンジアミンと3,3',4

、4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。これらのモノマーを組み合わせて合成した非熱可塑性ポリイミドは適度な弾性率、寸法安定性、低吸水性等の優れた特性を発現し、本発明の各種積層体に用いるのに好適である。

【0045】

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわちN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N、N-ジメチルホルムアミドが特に好ましく用いられる。

【0046】

また、イミド化をケミカルキュア法により行なう場合、本発明に係るポリアミド酸組成物に添加する化学的転化剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N,N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。これらの化学的転化剤はポリアミド酸溶液中のポリアミド酸部位のモル数に対して1~10倍量、好ましくは1~7倍量、より好ましくは1~5倍量を添加するのが好ましい。また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。これらの触媒は化学的転化剤のモル数に対して1/20~10倍量、好ましくは1/15~5倍量、より好ましくは1/10~2倍量のモル数を添加する。これらの、化学的転化剤及び触媒は、量が少ないとイミド化が効果的に進行せず、逆に多すぎるとイミド化が早くなり取り扱いが困難となる。

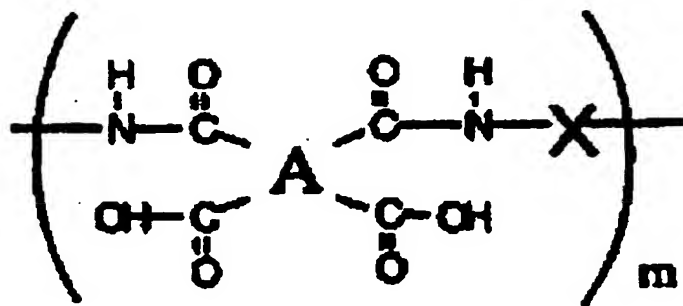
【0047】

次に本発明に係る熱可塑性ポリイミドについてのべる。ここで言う熱可塑性ポ

リイミドとしては下記一般式 (1)

【0048】

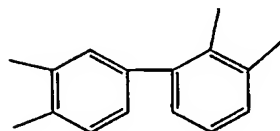
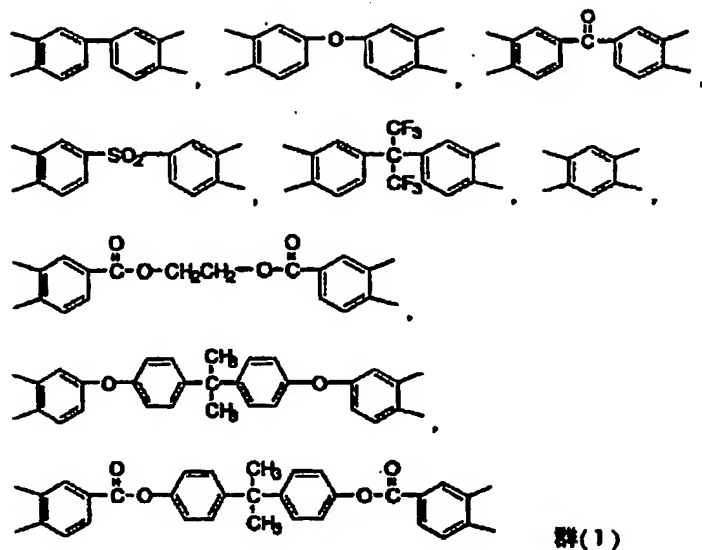
【化7】



(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式(1)中のAが下記一般式群(1)に示す4価の有機基から選択される基であることが好ましく、同一または異なってもよい。

【0049】

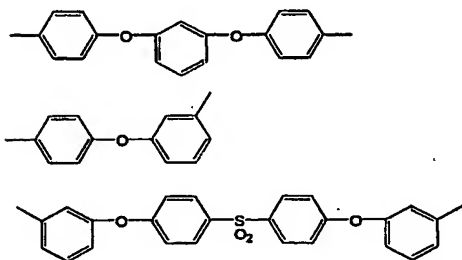
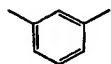
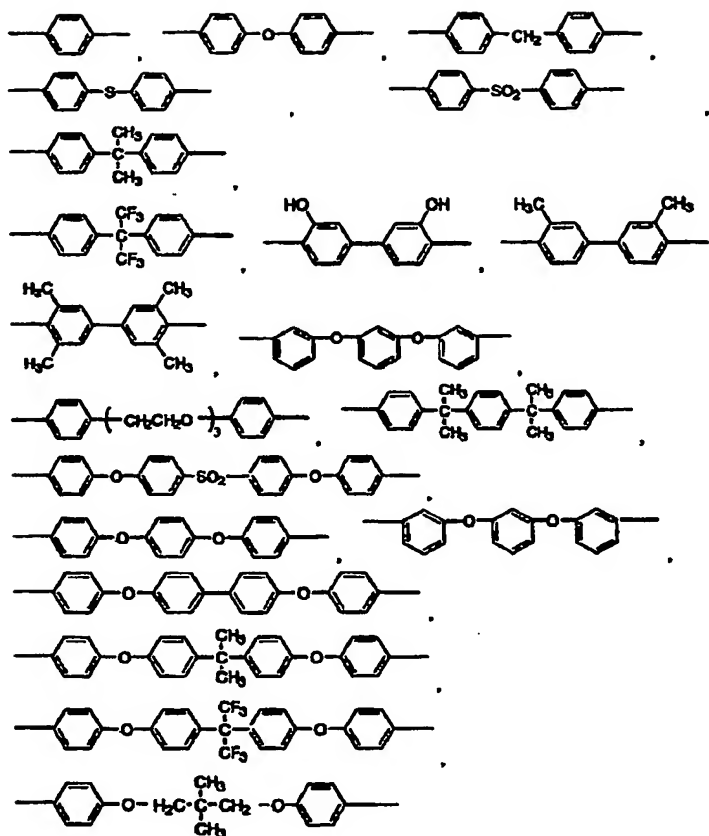
【化8】



また、前記一般式（１）中のXは下記一般式群（２）

【0 0 5 0】

【化9】



に示す有機群から選択される基であることが好ましく同一または異なっている
よい。

【0 0 5 1】

これらの熱可塑性ポリイミドを得るために上記一般式(2)に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物以外に、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフ

エニル)スルホン二無水物、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4' -ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4' - (4, 4' -イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を併用することが可能である。

【0052】

また、同じくこれらの熱可塑性ポリイミドを得るために、上記一般式(3)に挙げたジアミン残基を与えるジアミン以外に、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3, 3' -ジクロロベンジジン、3, 3' -ジメチルベンジジン、3, 3' -ジメトキシベンジジン、3, 3' -ジヒドロキシベンジジン、3, 3', 5, 5' -テトラメチルベンジジン、4, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4' -ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4' -ジアミノジフェニルシラン、4, 4' -ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4' -ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、4,

4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-ア

ミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4' -ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4' -ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4' -ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド及びそれらの類似物を併用することも可能である。

【0053】

本発明の熱可塑性ポリイミドを得る為のこれら酸二無水物とジアミンの組み合わせの中で、一般式(2)に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物から選ばれた少なくとも一種の酸二無水物と、一般式(3)に挙げたジアミン残基を与えるジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンの組み合わせが好ましく、またその中でも酸二無水物として2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、またジアミンとして1, 3-ジアミノベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンは工業的に入手可能であり、また得られる熱可塑性ポリイミドの吸水率が低くなる、誘電率が小さい、誘電正接が小さい等の優れた特性を有し、また本発明の効果である接着強度を上げる効果を発現するため特に好ましく使用可能である。

【0054】

これらの熱可塑性ポリイミドを高分子フィルムの表面に形成する方法は、代表的には高分子フィルムの片面または両面に一般式(1)で示したようなポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸を熱的方法または化学的方法でイミド化および乾燥してポリイミド積層体を得る方法である。また、熱可塑性ポリイミドが溶媒可溶性であればその溶液を非熱可塑性ポリイミド上に塗布後乾燥することによっても得る事ができる。

【0055】

上記種々の方法で得られる熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルムからなる積層体は、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、またコロナ放電処理、プラズマ放電処理、イオンガン処理、等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る事が出来る。

【0056】

非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $125\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この範囲より薄いと積層体の剛性が不足するばかりでなく、フィルムの取り扱いが困難となり、さらにその表面への熱可塑性ポリイミド層の形成も困難となる。一方、フィルムが厚すぎると、インピーダンス制御の点から絶縁層厚みが厚くなると回路幅を広くする必要があるので、プリント配線板の小型化、高密度化の要請に逆行するものである。

【0057】

一方、熱可塑性ポリイミド層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である事が望ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である事がより好ましい。熱可塑性ポリイミド層は薄過ぎると接着性の発現効果が弱くなり本発明の効果が期待できなくなってしまう。一方、金属層との強固な接着性の観点からは熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは厚いほど良いが、厚すぎると回路基板の耐熱性や熱膨脹特性などの物性が熱可塑性ポリイミドの物性によって支配される事になる。したがって、回路基板として優れた特性を持つ非熱可塑性ポリイミドフィルムの物性を

生かすためには熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミドフィルムより薄い必要であり、好ましくは熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミド層の $1/2$ 以下であり、より好ましくは $1/5$ 以下である。

【0058】

熱可塑性ポリイミド表面の10点平均粗さ（以下、 R_z と言う）で $2\mu\text{m}$ 以下好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面が平滑であることはライン／スペース $25/25\mu\text{m}$ 以下の高密度回路を形成するのに好適であり、エッチング工程において樹脂表面の凹凸にエッチング残りが生じない点からも好適である。 R_z はJIS B0601等の表面形状に関する規格に規定されており、その測定には、JIS B0651の触針式表面粗さ計やB0652の光波干渉式表面粗さ計を用いることができる。本発明では、光波干渉式表面粗さ計ZYG O社製New View 5030システムを用いて高分子フィルムの10点平均粗さを測定した。

【0059】

本発明の、熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルム層／接着層からなる積層体を用いてプリント配線板を製造する場合、接着層と、回路形成した内層配線板の回路面を対向させ積層した後、前記熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきを行う。熱可塑性ポリイミド層を設けることにより、物理的蒸着法によるパネルめっきにより形成される金属層を強固に接着することができ、従来の無電解めっきでは困難であった平滑な高分子フィルム表面に強固に金属層を接着させること、が実現可能となる。また、物理的蒸着法はドライプロセスであり、従来技術である湿式の無電解めっき法において問題とされる環境汚染の問題の懸念も無い。また、この物理的蒸着法によるパネルめっき層は少なくとも最表面層は導電性を有していることが必要である。これはプリント配線板を製造する際の電解めっきを行う際に該パネルめっき層が給電層となるからである。電解めっきを行う際、プリント配線板のワークサイズ全領域に渡って必要な部分に均一な厚みにめっき層が形成されることが必要であるが、その為には給電層の電気抵抗が低いことが求められ、その為に適切な厚みの物理的蒸着法によるパネルめっき層を形成する必要がある。

【0060】

物理的蒸着法としては真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、EB蒸着法、CVD法、等の物理的手法が適用し得る。特に、設備の簡便さ、生産性、得られる導体層と高分子フィルムの接着性などを総合的に判断するとスパッタリングが好ましい。

物理的蒸着法により形成する金属層は単一の金属層または少なくとも熱可塑性ポリイミド層と接触する第一金属層と、第一金属層上に形成された第二金属層を含むことが好ましい。

【0061】

単一の金属層の場合、金属種はニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層であることが熱可塑性ポリイミドとの接着性を上げる観点で好ましく使用され、特にニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金はその効果が高く、また工業的に入手可能な点で好ましい。単一の金属層の場合、その厚みは250nm以上3000nm以下であることが好ましく、500nm以上1500nm以下がより好ましい。250nmより厚みが薄いと電気抵抗が大きくなり、その後の電解めっきを行う際に形成される電解めっき膜厚みが面内でばらつく原因となり、一方、3000nmより厚いと物理的蒸着法によるパネルめっきにより金属層を形成する際の生産性が低化する。

【0062】

また、物理的蒸着法により形成する金属層が少なくとも熱可塑性ポリイミド層と接触する第一金属層と、第一金属層上に形成された第二金属層を含むことも好ましく実施される。ここで第一の金属層の金属種はニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金、金またはその合金、あるいはチタンまたはその合金からなる金属層であることが熱可塑性ポリイミドとの接着性を上げる観点で好ましく使用され、特にニッケルまたはその合金、クロムまたはその合金はその効果が高く、また工業的に入手可能な点で好ましい。第二の金属層の金属種は銅またはその合金からなる金属層であることが好ましい。銅またはその合金は第一の金属層に用いている金属種に比べて電気抵抗が低い為、金属層が単一の金属層である場合

と比べ、金属層全体の厚みを薄くすることが可能となり、金属層を形成する際の生産性が高く、工業的に有利であり好ましく適用可能である。また、銅またはその合金を第二の金属層に用いると、その後の電解銅めっきとの密着性が高く好ましい。第一の金属層の厚さは1 nm以上、50 nm以下が好ましく、3 nm以上、20 nm以下であることがより好ましい。これよりも厚みが薄いと、熱可塑性ポリイミド層との接着性を向上する効果が不十分あり、一方これより厚いと金属層を形成する際の生産性が低下する。第二金属層の厚さは50 nm以上、2500 nm以下であることが望ましく、100 nm以上、1000 nm以下である事がより好ましい。厚みが薄いと、電気抵抗を低くする目的を十分に発揮せず好ましくない。一方、厚みが厚いと金属層を形成する際の生産性が低下する。

【0063】

これらの金属厚みの合計は①経済性、②セミアディティブ工法により回路形成する場合の給電層除去のためのエッチング性、③スルーホールを有するプリント配線板をサブトラクティブ工法で30 μ m以下の幅の回路形成する場合のエッチング性、④プリント配線板製造における電解めっきの際のパネル全領域における均一なめっき層厚みを得る為に必要な厚み、の観点より総合的に判断されるべきである。即ち、①～③の観点からはできるだけ薄いことが要求され、一方④からは厚いことが要求される訳であり、所望する回路の幅、パネル全領域の大きさ等から適宜選択されるべきである。

【0064】

物理的蒸着法として、スパッタリングを用いる場合は公知の方法を適用できる。すなわちDCマグネトロンスパッタやRFスパッタあるいはそれらの方法に種々改善を加えたものがそれぞれの要求に応じて適宜適用し得る。ニッケルや銅などの導体を効率よくスパッタするためにはDCマグネトロンスパッタが好ましく、薄膜中のスパッタガスの混入を防ぐなどの目的で、高真空中でスパッタする場合にはRFスパッタが適している。DCマグネトロンスパッタについて詳しく説明すると、まず、高分子フィルムを基板として真空チャンバー内にセットし、真空引きをする。通常回転ポンプによる粗引きと拡散ポンプまたはクライオポンプを組み合わせで通常 6×10^{-4} Pa以下まで真空引きする。次いでスパッ

タガスを導入しチャンバー内を $0.1\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ 好ましくは $0.1\text{ Pa} \sim 1\text{ Pa}$ の圧力とし、金属ターゲットに DC 電圧を印可してプラズマ放電を起こさせる。この際、ターゲット上に磁場を形成し、生成したプラズマを磁場内に閉じこめることでプラズマ粒子のターゲットへのスパッタ効率を高める。高分子フィルムにプラズマやスパッタの影響が無いようにしながら、プラズマが生成した状態で数分間から数時間保持して金属ターゲットの表面酸化層を除去する（プレスパッタという）。プレスパッタの終了後、シャッターを開けるなどして高分子フィルムにスパッタを行う。スパッタ時の放電パワーは好ましくは $100\text{ W} \sim 1000\text{ W}$ の範囲である。また、スパッタするサンプルの形状に従ってバッチ方式のスパッタやロールスパッタが適用される。導入スパッタガスは通常アルゴンなどの不活性ガスをを用いるが、少量の酸素を含んだ混合ガスやその他のガスをを用いることもできる。

【0065】

また、熱可塑性ポリイミド層とスパッタ膜との密着性を向上するために前処理としてプラズマ放電処理、コロナ放電処理、加熱処理、イオンボンバード処理、等を適用することができる。通常、これらの処理の後高分子フィルムを大気などに触れさせると改質した表面が失活して処理効果が大幅に減少することがあるため、これらの処理を真空中で行い、そのまま真空中で連続してスパッタすることが好ましい。

【0066】

次に熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルム層／接着層積層体における接着層について説明する。接着層には通常の接着性樹脂が用いられ、適当な樹脂流れ性を有し、強固な接着性を実現できるものであれば公知の技術を適用することができる。この接着層に用いられる樹脂としては、大きくは、熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型接着剤、の二種類に分けることができる。

【0067】

接着剤に熱融着性を与える熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、

ポリカーボネート樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂等が挙げられる。これらの1種または2種以上を組合せて本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性等の観点より熱可塑性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。ポリイミド樹脂、としては公知の酸二無水物成分の1種を、または2種以上を組合せて用いることができる。

【0068】

特に優れた熱融着性の発現のためには、エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3，3'，4，4'-テトラカルボン酸二無水物、1，2-エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、4，4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、2，3，3'，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4，4'-オキシジフタル酸無水物、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4，4'-(4，4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス（無水フタル酸）を用いるのが好ましい。

【0069】

また、ジアミン成分としては公知のジアミンを用いる事ができ、これらを単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。本発明の積層体に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂の材料としては、1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、3，3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェニル）スルフォン等をそれぞれ単独または任意の割合で混合して用いることが好ましい。

【0070】

次に熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に関して説明する。熱硬化型樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等

を挙げることができ、これらを単独、または適宜組み合わせ用いることができる。また、上記熱硬化性樹脂以外に高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、水酸基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を熱硬化成分として使用することも可能である。加熱接着時の接着剤の流れ性を制御する目的で、前記熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を混合することも可能である。このためには、熱可塑性樹脂100重量部に対して、熱硬化性樹脂を1～10000重量部、好ましくは5～2000重量部加えるのが望ましい。熱硬化性樹脂が多すぎると接着層が脆くなるおそれがあり、逆に少なすぎると接着剤の流れ性が低下したり、接着性が低下するおそれがある。

【0071】

本発明の積層体用いる接着剤として、接着性、加工性、耐熱性、柔軟性、寸法安定性、低誘電特性、価格、等の観点からポリイミド樹脂やエポキシ樹脂系、シアナートエステル樹脂系、あるいはこれらをブレンドして用いたものも好ましく使用できる。

次に、本発明の熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルム層／接着層積層体を用いたプリント配線板の製造方法について説明するが本発明の製造方法はこれらに限定されるものではなく、その他の技術・プロセスを組み合わせることも可能である。

【0072】

熱可塑性ポリイミド層／高分子フィルム層／接着層からなる積層体を用いた第一のプリント配線板の製造方法では、まず該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱および／または加圧を伴った方法で積層する。次に、熱可塑性ポリイミド層と高分子フィルム層を貫通して配線板回路にいたるビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザーを用いたレーザーによる穴開け法を用いる。ビア穴を形成後、金属層の表面およびビアホール内部に出来たポリイミド融着物、分解物、熱による炭化物などを主成分とするスミヤを除去する工程を実施する。このデスミア工程は公知の方法を利用でき過マンガン酸塩を用いるウェットプロセスやプラズマ等のドライデスミ

アを用いることも可能である。本発明の積層体はプリント配線板製造において広く用いられている過マンガン酸塩系デスミアプロセスに対する耐久性を有しており好ましく使用できる。一方、本発明では物理的蒸着法によりパネルめっきを行うことを特徴とするが、通常物理的蒸着法は真空中で行われるドライプロセスであり、真空中で実施するプラズマ処理によるドライデスミア等は物理的蒸着に先立ち同一チャンバー内で実施することが可能であり特に好ましい。また、大気圧下で実施する大気圧プラズマも好ましい。これら真空プラズマおよび大気圧プラズマは何れもデスミア処理として実施されるが、過マンガン酸系デスミア処理と比較した場合、物理的蒸着法により形成した導体層と熱可塑性ポリイミド層の密着強度は過マンガン酸系デスミア処理の方が低くなる傾向があり、従って真空プラズマ及び大気圧プラズマが好ましく実施される。また、これらデスミア処理はレーザーによる穴開けにより生じたスミヤを除去する為に実施されるものであり、従ってレーザー条件の適正化、性能向上等により、スミヤが無いまたは少ない場合、デスミア工程を省くことも可能である。

次に熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法により導体層を形成し、パネルめっきを行う。このとき、ビアホール内部にもパネルめっきを行うことができる。物理的蒸着法の詳細に関しては既に記述した。

次にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に物理的蒸着法による導体層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンめっきを行い、回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の物理的蒸着法による導体層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。

【0073】

第二のプリント配線板の製造方法は以下のように行われる。すなわち、まず、該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱、および／または加圧を伴った方法で積層する。熱可塑性ポリイミド層と高分子フィルム層を貫通して配線板回路にいたるビアホールを形成する。次に上記と同様にデスミヤ、物理的蒸着法によるパネルめっきを行う。

【0074】

次に物理的蒸着法によるパネルめっき層上に電解めっきによるパネルめっきを施す。次に電解めっき層表面にレジスト膜を形成し、露光、現像により回路の形成を予定しない部分のレジスト被膜を取り除き、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。

繰り返しになるが本発明のプリント配線板の製造方法において、所望するプリント配線板の仕様等から要請される必要性に応じ工法、プロセス条件を適宜選択することは可能であり、またその他の公知の技術を組み合わせることも可能であり、全て本発明のプリント配線板の製造方法の範疇に含まれる。

【0075】

即ち、ビアホール形成は公知の炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザーやエキシマレーザー、パンチング、ドリリング等を用いることが可能であり、また、デスミア工程は過マンガン酸塩、有機アルカリ溶液等を用いたウェットプロセス、プラズマを利用したドライプロセス等が適用可能である。またレジストは液状レジストやドライフィルムレジスト等が適用可能であり、特に取扱い性に優れたドライフィルムレジストは好ましく使用可能であり、また、セミアディティブ法で回路形成する場合の給電層除去為のエッチングには硫酸／過酸化水素、過硫酸アンモニウム／硫酸系エッチャントや本発明の各種積層体の金属層に用いられる元素、即ちニッケル、クロム、金、チタンを選択的にエッチングできるエッチャントの使用も可能である。

【0076】

以上、本発明の積層体を用いた本発明のプリント配線板製造方法について説明したが、本発明の積層体は従来一般に用いられていた湿式の無電解めっきにかわり、物理的蒸着法によりパネルめっきを行うことを特徴としており、このことにより、平滑な樹脂表面に強固に金属層を形成することが可能、従ってライン／スペースが $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ 以下の微細配線を形成することが可能、また湿式めっきで問題となる環境汚染の問題が無い、等の特徴がある。本発明の積層体は、物理的蒸着法により形成される導体層を強固に密着させる為に高分子フィルム上に熱可塑性ポリイミド層を形成することにより、本発明のプリント配線板の製造方法の特徴を最大限発揮するように発明されたものである。

【0077】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。なお、実施例中の、種々のポリイミドフィルムの作製、金属層の作製、測定、評価法は以下の方法で行った。

【0078】

(非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法-A)

ピロメリット酸二無水物／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル／p-フェニレンジアミンをモル比で4／3／1の割合で合成したポリアミド酸の17wt%のDMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ700 μ mで流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃4分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は30wt%であり、イミド化率は90%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ25 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0079】

(非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法-B)

ピロメリット酸二無水物／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルモル比で1／1の割合で合成する以外は作製法-Aと同様の方法でポリイミドフィルムを作製した。

【0080】

(非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法-C)

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物／p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)／p-フェニレンジアミン／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4／5／7／2の割合で合成したポリアミド酸の17wt%のDMAc (N, N-ジメチルアセトアミド) 溶液を用

い、これに転化剤を混合しないでアルミ箔上に厚さ $700\ \mu\text{m}$ で流延塗布した。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を 110°C 10 分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は $30\ \text{wt}\%$ であり、イミド化率は 50% であった。このゲルフィルムを用い作成法-A と同様の方法でポリイミドフィルムを作製した。

【0081】

(熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法-X)

1, 2-ビス [2-(4-アミノフェノキシ) エトキシ] エタン (以下、DA3EG と言う) と、2, 2'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (以下、BAPP と言う) をモル比 3 : 7 で DMF に溶解し、攪拌しながら 3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物 (以下 TMEG と言う) 及び 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下 BTDA と言う) をモル比 5 : 1 で加え、約 1 時間攪拌し固形分濃度が $20\ \text{wt}\%$ ポリアミド酸溶液を得た。

【0082】

(熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法-Y)

BAPP を DMF に均一に溶解し、攪拌しながら 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とエチレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) のモル比 4 : 1 でかつ酸二無水物とジアミンが等モルになるように添加し、約 1 時間攪拌し、固形分濃度 $20\ \text{wt}\%$ ポリアミド酸の DMF 溶液を得た。

【0083】

(接着層の合成)

窒素雰囲気下で、N, N-ジメチルホルムアミド (以下、DMF という) に 1 当量のビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (以下 BAPS-M という) を溶解した。溶液を冷却しつつ攪拌し、1 当量の 4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (無水フタル酸) (以下、BPADA という) を溶解、重合し固形分濃度 $30\ \text{重量}\%$ のポリアミド酸重合体溶液を得た。このポリアミド酸溶液を 200°C 、180 分、 $665\ \text{Pa}$ の減圧下で加熱し、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。上記で得たポリイミド樹脂とノボラック

型のエポキシ樹脂（エピコート1032H60：油化シェル社製）、および4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン（以下、4, 4'-DDSとする）を重量比が70/30/9になるように混合し、ジオキソランに固形分濃度が20重量％になるように溶解して接着剤溶液を得た。

【0084】

（積層体の製造）

以上のべた、製造法—A、B、Cで作製した非熱可塑性ポリイミドフィルムをコアフィルムとして用い、その片面に製造法—X、Yで作製した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMF溶液をグラビヤコーターを用いて塗布した。

塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、あるいはポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度390℃で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを作製した。塗布量を変えて熱可塑性ポリイミド層の厚さの異なるフィルムを得た。

上記で得た熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルム積層体の非熱可塑性ポリイミドフィルム面に上記接着剤溶液を乾燥後の厚みが12.5μmになるように塗布し、170℃で2分間乾燥して接着層を形成し積層体を得た。得られた積層体を、例えば非熱可塑ポリイミドフィルムがA法で作成したものであり、その片面にX法で作製した熱可塑ポリイミド層である場合には、X/A/接着層、等と記載してある。

【0085】

（積層工程）

銅箔12μmのガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板を作製し、次いで得た積層体を真空プレスにより温度200℃、熱板圧力3MPa、プレス時間2時間、真空条件1KPaの条件で内層回路板に積層、硬化した。

【0086】

（スパッタリング法によるパネルめっき）

積層後の熱可塑性ポリイミド樹脂層上へのパネルめっき層の形成は、昭和真空社製スパッタリング装置NSP-6を用い、下記の方法で行った。内層回路板に積

層体を積層した基板を治具にセットして真空チャンバーを閉じる。該基板を自公転させながらランプヒーターで加熱しながら $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで真空引きする。その後、アルゴンガスを導入し 0.35 Pa にして DC スパッタリングによりニッケル、次いで銅をスパッタリングする。DC パワーはどちらも 200 W とした。製膜速度は、ニッケルが 7 nm/min 、銅が 11 nm/min であり、成膜時間を調整して成膜厚みを制御した。

【0087】

(接着強度の測定)

IPC-TM-650-method. 2.4.9 に従い、パターン幅 3 mm 、剥離角度 90° 、剥離速度 50 mm/min で測定した。尚、測定にあたってはスパッタリングで形成した銅層上に電解めっきで $18 \mu\text{m}$ の銅層を形成した。

【0088】

(プレッシャークッカー試験)

121°C 、 $100\% \text{ RH}$ 、 96 時間、の条件下で試験を行った。

【0089】

(実施例 1)

ポリイミドフィルム作製法 A、B、C、で製造した厚み $25 \mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に作製法 X、Y で製造したポリアミド酸溶液、接着剤溶液を用いて積層体を得た。熱可塑性ポリイミド層の厚さは $3 \mu\text{m}$ とした。該積層体を回路形成した回路形成したガラスエポキシ基板に積層した。続いて UV-YAG レーザーにより $30 \mu\text{m}$ 径の内層回路に至るビアホールを形成した。続いて酸素プラズマによるデスマアを行ない、次に熱可塑性ポリイミド層の上にニッケルスパッタにより厚み 10 nm のニッケル膜を形成し、連続して銅スパッタにより厚み 250 nm の銅膜を形成した。得られたスパッタ膜上に電解メッキ法により厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅層を形成し、その常温での接着強度、プレッシャークッカー試験後の接着強度、デスマア処理の様子を評価した。その結果を表 1 にしめす。

【0090】

【表 1】

積層体の構成	物理蒸着によるバネ ルめっき層の構成	接着強度 (N/cm)	PCT試験後の接着強度 (N/cm)	酸素プラズマによる デスミアの様子
X/A/接着層	Ni/Cu	14	8	良好
X/B/接着層	同上	12	9	良好
X/C/接着層	同上	11	9	良好
Y/A/接着層	同上	14	9	良好
Y/B/接着層	同上	13	7	良好
Y/C/接着層	同上	12	8	良好

この結果から、本発明の積層体ではすぐれた接着性が実現できる事がわかった。
また、デスミアは良好に行えており、ビア内部に導体層は良好に形成されていた。

【0091】

(比較例1)

非熱可塑性ポリイミドフィルムA（すなわち、熱可塑性ポリイミド層のないフィルム）を用い、その表面に熱可塑性ポリイミド層を形成しない以外は実施例1と同様の方法でサンプルを作製し、同様の方法で接着性、デスミア処理の様子を評価した。その結果、接着強度は7 N/cmであったが、プレッシャークッカー後の接着強度は2 N/cmに低下した。また、デスミヤは良好に行えていた。この結果から、表1との比較を行う事により熱可塑性ポリイミド層が無い場合には所定の特性が得られず、熱可塑性ポリイミド層の効果が確認できた。

【0092】

(実施例2)

種々の厚さのニッケル下地層、銅層を形成した金属層、あるいはニッケルの単層を形成した以外は実施例1と同様の操作を行ない同様の方法で接着性、デスミア処理の様子を評価した。その結果を表2に示す。尚、非熱可塑性ポリイミドフィルムとしてはCを、熱可塑性ポリイミドとしてYを用いた。

【0093】

【表 2】

ニッケル下地層の 厚さ (nm)	銅層(第二金属層) の厚さ (nm)	接着強度 (N/cm)	PCT試験後の接着強度 (N/cm)	酸素プラズマによる デスミアの様子
2	250	11	5	良好
5	250	11	8	良好
10	50	10	5	良好
10	100	12	5	良好
10	250	12	8	良好
10	500	12	8	良好
10	1000	12	9	良好
10	2500	12	8	良好
20	250	14	8	良好
50	250	10	7	良好
250	0	10	6	良好
500	0	10	6	良好
1000	0	9	5	良好
1500	0	9	4	良好
3000	0	8	4	良好

この結果から接着性は良好であった。また、デスミアは良好に行えており、ビア内部に導体層は良好に形成されていた。

【0094】

(実施例 3)

ポリイミドフィルム作製法Cで製造した厚み $25\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に作製法Yで製造したポリアミド酸溶液、接着剤溶液を用いて積層体を得た。熱可塑性ポリイミド層の厚さは $3\mu\text{m}$ とした。該積層体を回路形成した回路形成したガラスエポキシ基板に積層した。続いてUV-YAGレーザーにより $30\mu\text{m}$ 径の内層回路に至るビアホールを形成した。続いて酸素プラズマによるデスミアを行ない、次に熱可塑性ポリイミド層の上にニッケルスパッタにより厚み 6nm のニッケル膜を形成し、連続して銅スパッタにより厚み 100nm の銅膜を形成した

次に、液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、ライン／スペースが $10/10$ のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅メッキ皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは 10% 硫酸中で 30 秒間予備洗浄し、次に室温中で 40 分間メッキを行なった。電流密度は $2\text{A}/\text{dm}^2$ である。電解銅膜の厚さは $10\mu\text{m}$ とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、スパッタニッケル層をニッケルの選択的エッチング液（メック株式会社製エッチング液、NH-1862）で除去してプリント配線板を得た。

【0095】

得られたプリント配線板は設計値通りのライン／スペースを有しており、また、アンダーカットは無かった。また、給電層剥離部分のオージェ分析、EPMAによる残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、回路パターンは $13\text{N}/\text{cm}$ の強さで強固に接着していた。また、デスミアは良好に行えており、ビア内部に導体層は良好に形成されていた。

【0096】

【発明の効果】

高分子フィルムと熱可塑性ポリイミドと接着剤を用いてなる、本発明の熱可塑性ポリイミドフィルム層／高分子フィルム層／接着層積層体を用いて作製したプリント配線板は高密度配線が可能で、接着安定性に優れ、耐プレッシャークッカー試験に対して優れた接着信頼性を持ち、また従来の湿式の無電解めっきではなく

、物理的蒸着法により銅体層を形成するため、環境に対する負荷が小さい。従って、ビルドアップ配線板、MCM等の電子機器のプリント配線板、として使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高密度回路の形成が可能で、環境負荷の大きい薬液を使用せず、優れた接着性、高温高湿環境下での接着信頼性にすぐれたプリント配線板を提供する。

【解決手段】 高分子フィルムと、その一方の表面に形成された熱可塑性ポリイミド層と、残る一方の表面に加熱および／または加圧を伴う積層方法により被着体と接着する高分子材料を含む接着層とが形成された積層体と、回路形成された配線板とを、前記接着層と前記回路形成された配線板の回路面を対向させて積層する工程と、積層後の熱可塑性ポリイミド層表面に物理的蒸着法によりパネルめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法によって上記課題を解決する。

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 3 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社